

## ⑫特許公報(B2)

昭55-734

⑤Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和55年(1980)1月9日

G 03 C 5/00

7124-2H

発明の数 1

(全6頁)

1

2

## ⑥写真感光材料の処理方法

②特 願 昭47-25755

②出 願 昭47(1972)3月15日

公 開 昭48-94433

④昭48(1973)12月5日

⑦発 明 者 間山正義

八王子市散田東町1458

⑦発 明 者 石原正雄

日野市日野5612

⑦発 明 者 寺田定次

八王子市諏訪町180の3

⑦発 明 者 小林徹

日野市多摩平6の5の2

⑦出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1の26の2

⑦出 願 人 北越製紙株式会社

長岡市西蔵王3の5の1

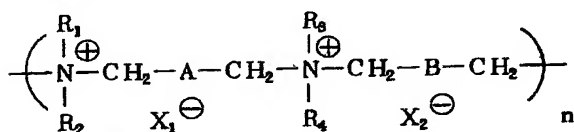
⑦代 理 人 桑原義美

外1名

## ⑥特許請求の範囲

1 写真感光材料を下記一般式で示される重合体の存在下で処理することを特徴とする写真感光材料の処理方法

一般式



ただし下記一般式において $R_1, R_2, R_3$ , および $R_4$ は炭素数1乃至4の置換または未置換のアルキル基、AおよびBは炭素数1乃至6のアルキレン基、水酸化メチレン基、フェニレン基または単なる結合手、 $X_1^-, X_2^-$ はアニオンおよびnは10乃至30を表わす。

発明の詳細な説明

本発明は写真感光材料の現像処理に関するもの

である。写真感光材料中には各種の界面活性剤が使われていることは周知のとおりであるが、このような写真感光材料を現像処理すると種々の界面活性剤が処理液中に流出し蓄積することによつて泡立ちを生ずるために種々の障害を起すことがある。例えば写真感光材料の現像所における現像、停止、硬膜、脱銀、定着またはこれらの複合処理は補充液を注加することにより長時間連続して行われることが多いが、処理液の攪拌が激しい場合には処理液が著しく起泡し、このため隣接浴への処理液の混入、オーバーフローによる浮遊異物の除去不完全など作業上大きな支障をきたす。また泡が写真感光材料の感光乳剤面に附着すると現像ムラ、定着不完全、停止不完全などが起り、いわゆる処理ムラを生ずる。このような欠陥を防止する手段として消泡剤を処理液中に添加することが一般に行われている。

これまでに知られている消泡性物質としては、シリコーン系、ポリグリコール系、ポリエーテル系など多くの化合物があるが、一般に消泡効果のすぐれているものは水に不溶または難溶のものが多く、溶媒として水を使用する処理液中に添加した場合、均一に分散することがむずかしい。このため感光乳剤面に附着し、あるいは処理液中に凝集沈殿することによつて消泡効果が低下し、処理ムラや汚染の発生、写真特性の変動などを十分に防止することが困難である。また水溶性の消泡性物質もないではないが、十分な効果をあげるには処理液中にかなり多量に含有させなければならず、このため、かかる処理液で処理された写真感光材料の写真特性を劣化せしめたり、その他写真感光材料に好ましくない影響を与え易く、一方これらの障害を避けるために使用量を少なくすれば十分な消泡効果を得ることができないなど、期待する効果が十分得られないのが実状である。

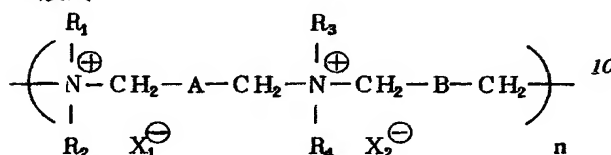
本発明者は、このような実情に鑑み処理液中に容易に溶解し、かつ十分な消泡効果を示し、処理

3

4

の進行と共にその消泡効果を失わない(抑制性) 消泡剤について研究した結果、下記一般式で示される重合体が前記の如き特性を具備した良好な消泡剤であること、およびこの消泡剤を写真感光材料及び写真処理液中に含有せしめることにより、5 処理液の起泡に基づく障害の生じない写真感光材料の処理方法が得られることを見出した。

一般式



(ただし、上記一般式において、 $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は炭素数1乃至4の置換または未置換の15アルキル基、AおよびBは炭素数1乃至6のアルキレン基、水酸化メチレン基、フェニレン基また※

※は単なる結合手、 $X_1^-$  および  $X_2^-$  はアニオン、および  $n$  は10乃至30を表わす。)

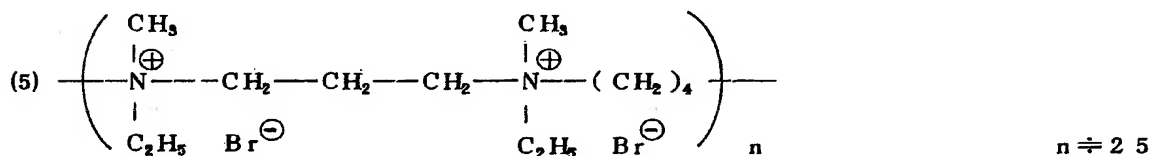
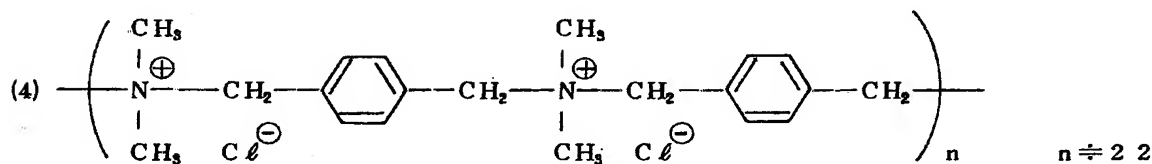
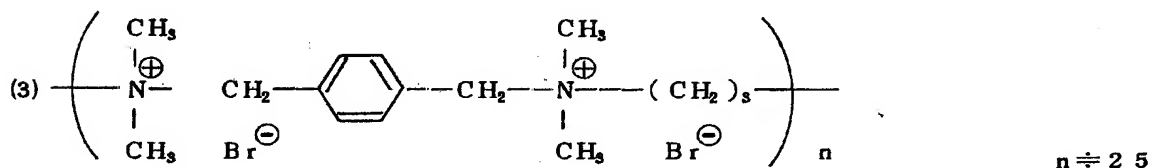
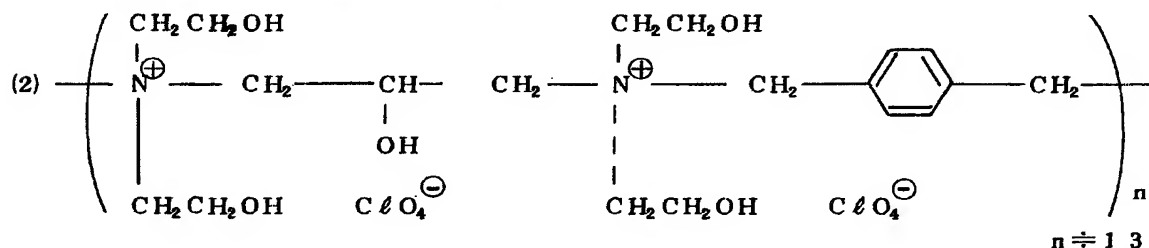
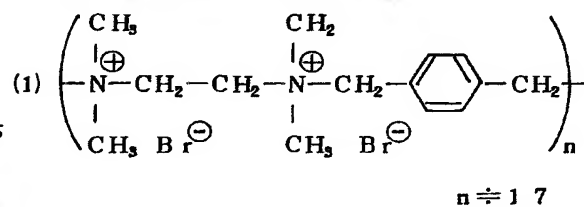
次に前記一般式で示される重合体の代表的具体例を列挙する。

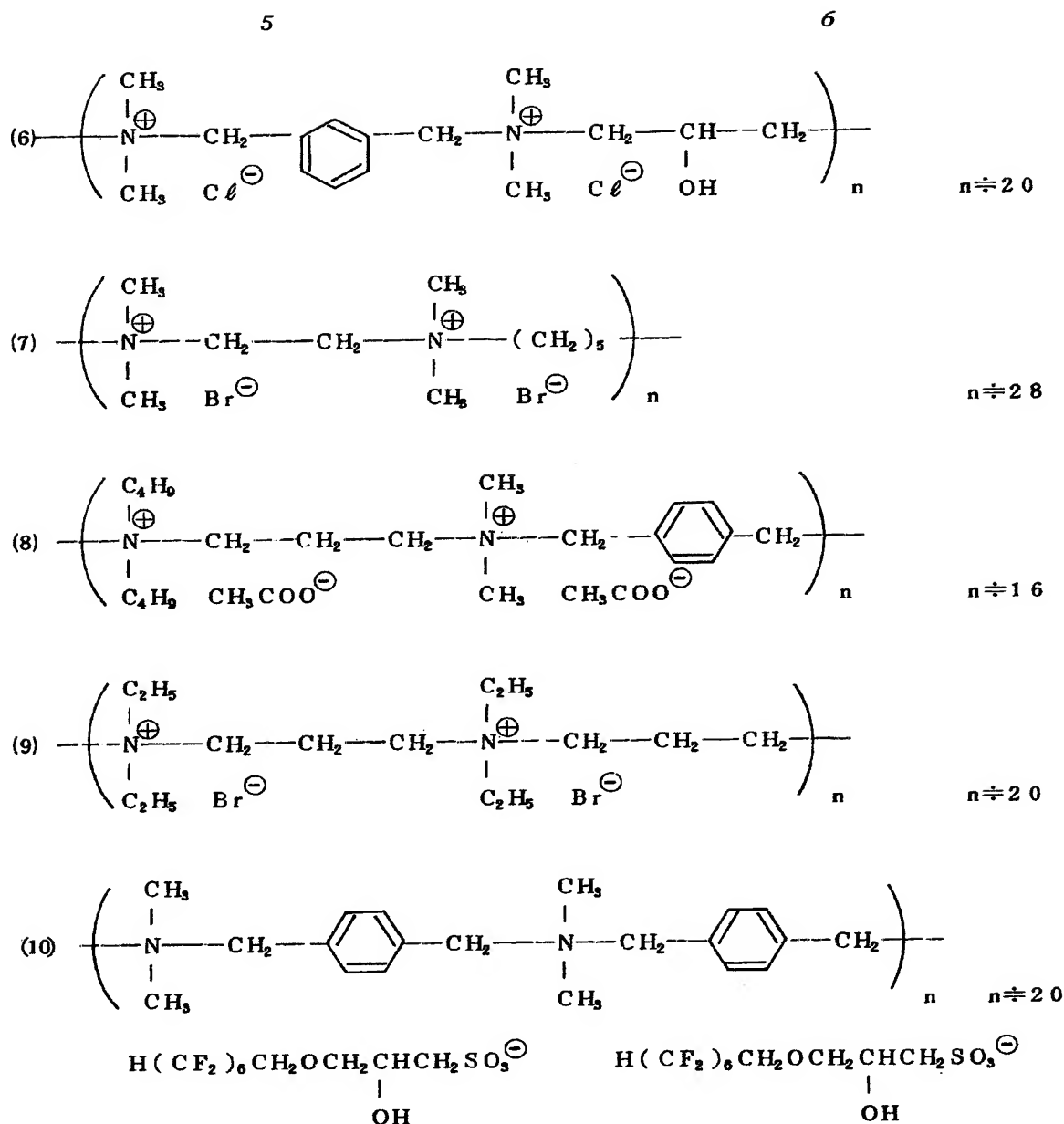
なお本発明に係る重合体の分子量は、オストワッド粘度計を用い、0.2N KCl を溶媒としてこの粘度 $[\eta]$ を30℃で測定し、この値より算出した。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c} / C \times 10^{-4} M^{0.9}$$

$\eta$ : 粘度  $\eta$ : KCl の粘度

C: 溶液の粘度 M: 分子量





次にその代表的重合体の具体的合成例を示す。  
 合成例 1 (例示化合物 1)

N・N・N'・N'-テトラメチルエチレンジアミン 1.6 g および  $\alpha$ ・ $\alpha'$ -ジブロム-p-キシレン 2.64 g を 140 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、室温下で 1 週間反応させた後、ジエチルエーテルを加えて白色の沈殿とし、分離後アセトンで洗滌し減圧下に乾燥して 3.14 g の目的物を得た。この化合物の分子量は約 6500 であった。なお、前記の原料としての p-キシレン誘導体には、その合成上、m-キシレン誘導体が混在する

ことがあるが、このような混合型キシレン誘導体 35 を用いても同様に本発明に有効な重合体を得られる。

元素分析値 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_2$ )

	C	H	N	Br
計算値	44.23	6.37	7.37	42.07
分析値	43.38	6.94	7.21	41.45

合成例 2 (例示化合物 4)

N・N・N'・N'-テトラメチル-p-キシレン

7

ンジアミン 19.2 g および  $\alpha$ ・ $\alpha$ -ジクロロ- $p$ -キシレン 17.5 g を 300 ml のニトロメタンに溶解し、室温下で 1 週間反応させた後、ジエチルエーテルを加えて沈殿とし、分離後アセトンで洗滌して粉末とし、減圧乾燥して 29.5 g の目的物を得た。この化合物の分子量は約 8000 であつた。

元素分析値 ( $C_{20}H_{23}N_2Cl_2$ )

	C	H	N	Cl
計算値	65.48	7.68	7.63	19.32
分析値	64.52	7.83	7.24	18.91

合成例 3 (例示化合物 7)

N・N・N'-N'-テトラメチルエチレンジアミン 1.6 g および 1・5 ジブロモペンタン 2.3 g を 100 ml のアセトニトリルに溶解後、室温下で 5 日間反応させた後アセトンを加えて沈殿させ、分離後アセトンで洗滌後、減圧下に乾燥し、2.84 g の目的物を得た。この化合物の分子量は約 7500 であつた。

元素分析値 ( $C_{11}H_{26}N_2Br_2$ )

	C	H	N	Br
計算値	58.16	7.57	8.09	46.15
分析値	57.69	7.93	7.91	46.45

本発明に使用する前記重合体は、写真感光材料及び処理浴中に 1 種又は 2 種以上を適当な有機溶媒に溶解し他の添加剤と同様に添加する。添加量としては処理浴中に蓄積される発泡性物質の量に比例して処理浴中に添加されるのが好ましい。

本発明の方法が適要できる処理液としては、白黒およびカラー写真感光材料の前硬膜液、中和液、現像液、停止液、硬膜液、漂白液、定着液などの各種処理液および一浴現像定着液、漂白定着液などの複合液が挙げられる。上記重合体をこれらの液に添加する方法としては、直接処理液に添加してもよく、また処理剤キット中に添加してもよい。

本発明の方法が適用される処理形態としてはシネ式長尺現像、リール巻現像、スプレー式現像などの全ゆる形態の現像処理が挙げられる。また処理液の攪拌方法としては液循環、機器による攪拌、窒素または空気などの気泡通入、液の噴射、写真

8

感光材料の移動振動、回転など一般に行われている全ての方法が含まれる。

本発明における重合体の処理液への添加量は、特に制限はないが、処理液 1 l 当たり 0.005 ~ 0.5 g で実質上の障害となるような泡の発生を十分防止することができる。

本発明の方法が適用できる感光材料としては、白黒およびカラーのネガフィルム、ならびに反転ポジフィルム、または印画紙などの通常の処理過程で処理されるものの他に、拡散転写法、直接反転法、銀色素漂白法、安定化法などによる各種の感光材料が含まれる。

次に試験例を挙げて、本発明に使用する重合体の消泡性について説明する。

#### 試験例

下記処方〔I〕で示されるカラーフィルム用現像液および下記処方〔II〕で示される停止定着液に、写真感光材料から流出する起泡性界面活性剤に相当する化合物として界面活性剤 A (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) および界面活性剤 B (ブチルフエノキシポリエチレングリコールスルホン酸) を添加し、さらに消泡剤として例示化合物(1), (4), (7)、比較化合物 A [ポリトリメチル(ビニルオキシメチル)アンモニウム- $p$ -トールオールスルホネート(平均分子量 50000)] および比較化合物 B [ポリ-4-ビニル-N-アセトニトリルピリジニウムブロマイド(平均分子量 30000)] を添加して下記第 1 表に示される処方の試料 8 種を調整し、振盪法によりそれぞれの液の起泡度を測定した。

#### 処方〔I〕

水	800 ml
ベンジルアルコール	3.8 ml
ヘキサメタリン酸ナトリウム	2.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	2.0 g
炭酸ナトリウム(1水塩)	50.0 g
臭化カリウム	1.0 g
水酸化ナトリウム(10%水溶液)	5.5 ml
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(メチルスルホンアミドエチル)-アニリン 3/2 $H_2SO_4$ 1水塩	5.0 g
水を加えて	1 l

#### 処方〔II〕

水	600 ml
---	--------

チオ硫酸ナトリウム(5水塩) 100 ml \* カリ明ばん 10 g  
 亜硫酸ナトリウム(無水) 10 g 水酸化ナトリウム 7.5 g  
 氷酢酸 20 ml \* 水を加えて 1 l

第 1 表

試料番号 処方	1	2	3	4	5	6	7	8
処 方〔Ⅰ〕	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	—	—	—
処 方〔Ⅱ〕	—	—	—	—	—	1 l	1 l	1 l
界面活性剤 A (1%水溶液)	0.5 ml	0.5 ml	0.5 ml	1.5 ml	1.5 ml	—	—	—
界面活性剤 B (1%水溶液)	—	—	—	—	—	3 ml	3 ml	3 ml
消 泡 剤 (1%水溶液)	—	例示(7) 0.1 ml	比較化合物 A 0.5 ml	—	例示(4) 0.5 ml	—	例示(7) 1 ml	比較化合物 B 1 ml

適用した振盪測定方法は、表面を清浄にした内 30秒、60秒、120秒後の泡高を測定するも  
 径20mmの試験管に試料液20mlを採取し密栓し、 のであり、その測定結果は第2表の如くであつた。  
 10秒間に30回25cmの上下動を行い、10秒、※

第 2 表

試料番号	振盪起泡後の時間(秒)			
	10	30	60	120
1	泡高 18 mm	泡高 13 mm	泡高 12 mm	泡高 12 mm
2	0 mm	—	—	—
3	9 mm	7 mm	6 mm	5 mm
4	35 mm	35 mm	32 mm	30 mm
5	0 mm	—	—	—
6	22 mm	18 mm	15 mm	14 mm
7	0 mm	—	—	—
8	8 mm	6 mm	5 mm	5 mm

第2表から明らかなように、例示化合物(1)、(4)および(7)を添加した試料の泡立ちは少なく、またその泡も極めて急速に消滅する。なお、比較化合物 A および比較化合物 B を添加した試料において 35 も消泡効果は認められるが、本発明の例示化合物を添加した試料に比べるとその効力は小さい。

## 実施例 1

窒素ガス通気攪拌方式のハンガー自動現像機 2 台を用い、一方の現像液槽に前記処方〔Ⅰ〕で示 40 されるカラーフィルム用現像液を入れ、他方の現像液槽には処方〔Ⅰ〕1 l につき例示化合物(4)の 1%水溶液 0.5 ml を添加したカラーフィルム用現像液を入れた。その他、両方の現像機の停止液槽、

硬膜液槽、漂白液槽および定着液槽には、それぞれ同一処方の処理液を入れ、それぞれの現像機でカラーフィルムを連続的に処理したところ、処方〔Ⅰ〕を用いた現像液は次第に泡立つようになり、処理されたカラーフィルムに現像ムラを生ずるようになったが、例示化合物(4)を添加した現像液は長時間連続して処理を行なつても泡立ちはほとんど生ぜず、常に良好な現像を行なうことができた。なお、各処理液の濃度は補充により常時変化しないように調整した。

## 実施例 2

白黒印画紙用自動現像機 2 台を用い、それぞれの現像液槽にアルカリ剤として炭酸ナトリウムを

11

12

含む下記処方〔Ⅱ〕で示される白黒印画紙用現像液を入れ、続く停止定着液槽には、それぞれ前記処方〔Ⅱ〕で示される停止定着液および処方〔Ⅱ〕1ℓにつき例示化合物(7)の0.5%水溶液0.5mlを添加した停止定着液を入れた。その他両方の現像機の安定液槽には同一処方の処理液を入れ、それぞれの現像機で白黒印画紙を多量に処理したところ、処方〔Ⅱ〕を用いた停止定着液は、印画紙と共に持ち込まれる現像液中の炭酸ナトリウムの分解による炭酸ガスの発生のため著しく起泡し、この泡が隣接する現像液槽にまで浸入して印画紙の現像性能を悪化させた。これに対し、例示化合物(7)を添加した停止定着液には泡立ちが殆んど認められず、現像処理を行なう上でなんらの支障も生\*

\*じなかつた。

処方〔Ⅱ〕

水	800 ml
亜硫酸ナトリウム	40 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.2 g
ハイドロキノン	5 g
炭酸ナトリウム(1水塩)	30 g
臭化カリウム	0.01 g
ベンツトリアゾール	0.01 g
水を加えて	1 ℓ

なお、この時点で両現像機からそれぞれの停止定着液の一部を採取し、試験例で示したと同様の振盪測定法により起泡度を測定したところ、第3表の如き結果を得た。

第 3 表

停止定着液	振盪起泡後の時間(秒)		
	10	30	60
処 方〔Ⅱ〕	泡高 15 割	泡高 11 割	泡高 9 割
例示化合物(7)を添加した処方〔Ⅱ〕	1 割	0 割	—

第3表からも明らかなように、本発明に係る例示化合物(7)を添加した停止定着液の起泡度は、処

方〔Ⅱ〕の停止定着液のそれに比較して、著しく小さい。